

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

aa

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平6-329564

(43) 【公開日】 平成6年(1994)11月29日

(54) 【発明の名称】 ジメチルナフタレン類の製造方法

(51) 【国際特許分類第5版】

C07C 15/24 9280-4H

2/86

// C07B 61/00 300

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 7

【出願形態】 OL

【全頁数】 11

(21) 【出願番号】 特願平5-121523

(22) 【出願日】 平成5年(1993)5月24日

【新規性喪失の例外の表示】 特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年12月1日、ゼオライト研究会発行の「第8回ゼオライト研究発表会講演予稿集」に発表

(71) 【出願人】

【識別番号】 000000284

【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 【発明者】

【氏名】 松本 勝

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

(72) 【発明者】

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP) □□

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-329564

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1994 (1994) November 29 day

(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF DIMETHYL NAPHTHALENE

(51) [International Patent Classification 5th Edition]

C07C 15/24 9280-4H

2/86

// C07B 61/00 300

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 7

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 11

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5-121523

(22) [Application Date] 1993 year (1993) May 24 day

[Permission of Grace Period] There is Japan Patent Law Article 30 Section 1 application application, in "eighth zeolite Conference lecture preprint collection" of 1992 December 1 day and zeolite research committee issue announcement

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000000284

[Name] OSAKA GAS CO. LTD. (DB 69-057-3274)

[Address] Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Hirano-cho 4-Chome 1-2

(72) [Inventor]

[Name] Matsumoto victory

[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Hirano-cho 4-Chome 1-2 Osaka Gas Co. Ltd. (DB 69-057-3274)

(72) [Inventor]

【氏名】八嶋 達明

【住所又は居所】東京都世田谷区松原 5-25-6

(72) 【発明者】

【氏名】難波 征太郎

【住所又は居所】東京都渋谷区西原 1-3-13

(72) 【発明者】

【氏名】小松 隆之

【住所又は居所】東京都杉並区上井草 2-22-9-203

(72) 【発明者】

【氏名】荒木 泰博

【住所又は居所】東京都町田市成瀬台 3-12-8

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】ナフタレン類とメタノールとを接触させることにより、ジメチルナフタレン類を製造する方法において、生成物中の 2, 6-DMN の選択性を高める方法を提供することを主な目的とする。

【構成】ZSM-5 系メタロシリケート触媒の存在下、ナフタレン類とメタノールとを接触させることによりジメチルナフタレン類を製造する方法において、(1) メタロシリケート触媒が、Fe-シリケート、B-シリケートまたは Sb-シリケートからなり、(2) メタロシリケート触媒中に含まれるメタル原子の 80% 以上が、ゼオライトの格子内に組み込まれていることを特徴とするジメチルナフタレン類の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ZSM-5 系メタロシリケート触媒の存在下、ナフタレン類とメタノールとを接触させることによりジメチルナフタレン類を製造する方法において、(1) メタロシリケート触媒が、Fe-シリケート、B-シリケートまたは Sb-シリケートからなり、(2) メタロシリケート触媒中に含まれるメタル原子の 80% 以上が、ゼオライトの格子内に組み込まれていることを特徴とするジメチルナフタレン類の製造方法。

【請求項 2】メタロシリケート触媒中の Si/メタル原子比が、20~200 の範囲にある請求項 1 に記載のジメチルナフタレン類の製造方法。

[Name] Yashima Tatsuo

[Address] Tokyo Setagaya-ku Matsubara 5-25-6

(72) [Inventor]

[Name] Namba Sentarō

[Address] Tokyo Shibuya-ku Nishihara 1-3-13

(72) [Inventor]

[Name] Komatsu Takayuki

[Address] Tokyo Suganami-ku Kamugusa 2-22-9-203

(72) [Inventor]

[Name] Araki Yasuhiro

[Address] Tokyo Machida City Narusedai 3-12-8

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] Regarding to method which produces dimethyl naphthalene by contacting thenaphthalene and with methanol, it designates that it offers method which raises selectivity of 2,6-DMN in product as main object.

[Constitution] Under existing of ZSM-5 metalosilicate catalyst, naphthalene and methanol regarding to method which produces dimethyl naphthalene by contacting, 80% or higher of the metal atom where (1) metalosilicate catalyst, consists of Fe-silicate, B-silicate or the Sb-silicate, is included in (2) metalosilicate catalyst, manufacturing method of dimethyl naphthalene which designates that it is installed inside lattice of zeolite as a feature.

[Claim(s)]

[Claim 1] Under existing of ZSM-5 metalosilicate catalyst, naphthalene and methanol regarding to method which produces dimethyl naphthalene by contacting, 80% or higher of the metal atom where (1) metalosilicate catalyst, consists of Fe-silicate, B-silicate or the Sb-silicate, is included in (2) metalosilicate catalyst, manufacturing method of dimethyl naphthalene which designates that it is installed inside lattice of zeolite as a feature.

[Claim 2] Manufacturing method of dimethyl naphthalene where Si/metal atomic ratio in metalosilicate catalyst, is a range of the 20 to 200, states in Claim 1.

【請求項3】メタシリケート結晶に含まれる金属原子の90%以上が、ゼオライトの格子内に組み込まれている請求項1に記載のジメチルナフタレン類の製造方法。

【請求項4】ナフタレン類が、ナフタレンおよび/またはモノメチルナフタレンである請求項1に記載のジメチルナフタレン類の製造方法。

【請求項5】反応温度が200℃～450℃の範囲内にあり、反応圧力が常圧～30kg/cm²Gの範囲内にある請求項1に記載のジメチルナフタレン類の製造方法。

【請求項6】最小分子径0.6nm以上を有する芳香族含窒素化合物を反応系内に添加する請求項1に記載のジメチルナフタレン類の製造方法。

【請求項7】芳香族含窒素化合物/ナフタレン類モル比が、0.02～200の範囲内にある請求項6に記載のジメチルナフタレン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ナフタレン類とメタノールとを接触させることによりジメチルナフタレン（以下DMNという）を製造する方法に関する。

【0002】

【従来技術とその課題】ナフタレンのジメチル化物は、耐熱性を有する熱媒として用途が広い。

【0003】また、その中でも、2,6-ジメチルナフタレン（以下2,6-DMNという）は、これを酸化させると、2,6-ナフタレンジカルボン酸（以下2,6-NDCAという）が得られ、これは、PEN樹脂などのポリエステル合成原料としての広い用途を有している。

【0004】一般に、ナフタレンまたはモノアルキルナフタレンからジアルキル化物を得る方法としては、フリーデル・クラフツ触媒（例えば塩化アルミニウム）、固体酸触媒（例えばシリカアルミナ、Y型ゼオライト、モルデナイトなど）などを用いてアルキル化する方法が知られており、これらの方法の中でも、アルキル化剤として、プロピレンまたはイソプロパノールを用いて、ジイソプロピル化物を得る方法が、代表的である。2,6-NDCAの原料合成の立場から見ると、ナフタレンの側鎖アルキル基は、炭素数が3個であるプロピル基よりも、炭素数1個であるメチル基の方が、有利である。その理由は、メチル基は側鎖

[Claim 3] Manufacturing method of dimethyl naphthalene where 90 % or higher of metal atom which is included in metalosilicate catalyst, is installed inside lattice of zeolite, states in the Claim 1.

[Claim 4] Naphthalene, are naphthalene and/or mono methyl naphthalene, manufacturing method of dimethyl naphthalene which are stated in the Claim 1.

[Claim 5] Reaction temperature is inside range of 200 to 450 °C, manufacturing method of dimethyl naphthalene where the reaction pressure is inside range of ambient pressure to 30 kg/cm²G, states in Claim 1.

[Claim 6] Manufacturing method of dimethyl naphthalene which a dd aromatic nitrogen-containing compound which possesses minimum molecular diameter 0.6 nm or greater inside reaction system, state in Claim 1.

[Claim 7] Manufacturing method of dimethyl naphthalene where a aromatic nitrogen compound / naphthalene mole ratio, is inside range of the 0.02 to 200, state in Claim 6.

【Description of the Invention】

【0001】

【Field of Industrial Application】 This invention regards method which produces dimethyl naphthalene (Below DMN you call) by contacting the naphthalene and with methanol.

【0002】

【Prior Art and problem】 As for dimethylated product of naphthalene, application is wide as hot medium which possesses heat resistance.

【0003】 In addition, even among those, as for 2,6-di methyl naphthalene (Below 2,6-DMN you call), when oxidation it does this, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (Below 2,6-NDCA you call) is acquired, this as PEN resin or other polyester synthesis starting material has had the wide application.

【0004】 Generally, as method which obtains dialkylated ones from naphthalene or the mono alkyl naphthalene, method which alkylation is done is known making use of the Friedel-Crafts catalyst (for example aluminum chloride) and solid acid catalyst (Such as for example silica alumina, Y type zeolite and mordenite (DANA 77.1.6.1)) etc, method which obtains diisopropylated ones as alkylation agent, making use of propylene or isopropanol, is representative even in these method. When you see from standpoint of starting material synthesis of 2,6-NDCA, as for the side chain alkyl group of naphthalene, methyl group which is a carbon number 1 in comparison with the propyl group

の炭素数が最少であるため、アルキル化剤の材料費が安価であり、且つ側鎖アルキル基の酸化剤の量も少なく済むためである。

【0005】しかしながら、ナフタレン環のメチル化について、以下の従来技術の例に示すように、工業的に十分な2, 6-選択性を示す公知技術は、存在しない。

【0006】(1) 特公平3-46448号公報

この文献は、ナフタレンまたはモノメチルナフタレンとメチル化剤とを使用して、結晶性アルミノシリケートゼオライト触媒の存在下にメチル化を行なう方法を開示している。この文献の実施例によれば、生成物中のジメチルナフタレンにおける2, 6-選択性は、最も優れた例の場合でも、42.7%である。この様な低い2, 6-選択性では、工業的な価値は、少ない。

【0007】(2) J. Catal. Vol. 101, No. 2, PP. 273-283 (1985) D. Frankel ら

HM, HY, H-ZSM-5などを触媒として、ナフタレンまたはメチルナフタレンのアルキル化反応を実施し、生成物の形状選択性に及ぼす触媒の種類、反応温度、反応原料の影響を論じている。この文献の実験例には、2, 6+2, 7-選択性の和についての記載はあるが、工業的に価値のある2, 6-選択性についての記載はない。

【0008】本発明者は、種々の追実験を行なった結果、この文献に記載の方法では、2, 6-選択性が充分でないため、工業的な価値は少ないことが判明した。この点については、後記比較例1および比較例3に結果を示す。

【0009】(3) 日本化学会1992.3. 春期年会 講演番号3C329 荒木泰博、八嶋建明ら(本願発明者)

2, 6-DMNを選択的に合成することを目的として、ZSM-5型触媒およびFe-シリケート触媒を用いて、メタノールによる2-メチルナフタレン(以下2-MNという)のアルキル化を行なった例を発表している。しかしながら、2, 6-選択性は、改善はされているものの、未だ充分であるとはいえない。この点については、後記比較例2および比較例4に結果を示す。

【0010】上記の従来技術において、プロセス上でのDMNの収量を向上させるためには、触媒の使用量を増加させれば良いが、2, 6-選択性の改善とはならない。

where carbon number is 3, is more profitable. As for reason, as for methyl group because carbon number of side chain is the least, material consumption of alkylation agent is inexpensive, at same time is because also quantity of oxidant of side chain alkyl group may be small.

[0005] But, as shown as example of Prior Art below concerning methylated of the naphthalene ring, publicly known technology which shows satisfactory 2,6-selectivity in industry does not exist.

[0006] (1) Japan Examined Patent Publication Hei 3-46448 disclosure

This literature, using with naphthalene or mono methyl naphthalene and methylation agent, has disclosed method which does methylated under existing of crystalline aluminosilicate zeolite catalyst. According to Working Example of this literature, 2,6-selectivity in dimethyl naphthalene in the product, is 42.7% even with in case of example which most is superior. Among this kind of low 2,6-selectivity, as for industrial cost, it is little.

[0007] (2) Journal of Catalysis Vol. 101, No. 2, PP. 273-283 (1985) D. Frankel and others

With HM, HY, H-ZSM-5 etc as catalyst, alkylation reaction of naphthalene or methyl naphthalene is executed, types of catalyst which is caused to shape selectivity of the product, influence of reaction temperature and reaction starting material is discussed. There is statement concerning sum total of 2,6+2,7-selectivity in Working Example of this literature, but there is not statement concerning 2,6-selectivity which has cost in industry.

[0008] As for this inventor, as for result of doing various pursuit experiment, with method which is stated in this literature, because 2,6-selectivity is not the satisfactory, as for industrial value few things were ascertained. Concerning this point, result is shown in postscript Comparative Example 1 and the Comparative Example 3.

[0009] (3) The Chemical Society of Japan 1992.3. annual Spring meeting lecture number 3C329 Araki Yasuhiko and Yashima Tatsuaki and others (inventor of this application)

Example which did alkylation of 2-methyl naphthalene (Below 2-MN you call) due to methanol with the fact that selectively it synthesizes 2,6-DMN as object, making use of ZSM-5 type catalyst and Fe-silicate catalyst, is announced. But, as for 2,6-selectivity, although it is done, a satisfactory it is with you cannot call improvement yet. Concerning this point, result is shown in postscript Comparative Example 2 and the Comparative Example 4.

[0010] In above-mentioned Prior Art, in order yield of DMN on the process to improve, if usage of catalyst it increases, it is good, but it does not become with improvement of 2,6-selectivity

【0011】したがって、生成するDMN中の2, 6-選択性が低いために、アルキル化工程から生成する2, 6-DMNを工業的に分離/精製する技術は、未だ不十分なレベルにある。この点については、後記参考例1および2に結果を示す。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、ナフタレン類とメタノールとを接触させることによりジメチルナフタレン類を製造する方法において、生成物中の2, 6-DMNの選択性を高める方法を提供することを主な目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本願発明者は、上記(3)に発表したFe-シリケート触媒について引続き研究を進めた結果、⁵⁷Feメスバウアースペクトル分析法により、ゼオライトの格子内に存在する鉄原子の割合が、全体の鉄原子の中の90%にも満たないことを確認した。

【0014】本願発明者は、さらに実験および研究を重ねた結果、ゼオライトの格子内に存在する鉄原子の割合が全体の鉄原子の80%以上、より好ましくは90%以上であるFe-シリケート触媒が、優れた2, 6-選択性を示すことを見出した。

【0015】即ち、本発明は、下記のジメチルナフタレン類の製造方法を提供するものである；

1. ZSM-5系メタロシリケート触媒の存在下、ナフタレン類とメタノールとを接触させることによりジメチルナフタレン類を製造する方法において、(1)メタロシリケート触媒が、Fe-シリケート、B-シリケートまたはSb-シリケートからなり、(2)メタロシリケート触媒中に含まれるメタル原子の80%以上が、ゼオライトの格子内に組み込まれていることを特徴とするジメチルナフタレン類の製造方法。

【0016】2. メタロシリケート触媒中のSi/メタル原子比が、20~200の範囲にある上記項1に記載のジメチルナフタレン類の製造方法。

【0017】3. メタロシリケート触媒中に含まれるメタル原子の90%以上が、ゼオライトの格子内に組み込まれている上記項1に記載のジメチルナフタレン類の製造方法。

【0018】4. ナフタレン類が、ナフタレンおよび/またはモノメチルナフタレンである上記項1に記載のジメチルナフタレン類の製造方法。

【0019】5. 反応温度が200~450℃の範囲内

【0011】 Therefore, because 2,6-selectivity in DMN which is formed is low, the 2,6-DMN which is formed from alkylation step in industrially as for technology which separation/purification is done, still there is a insufficient level. Concerning this point, result is shown in postscript Reference Example 1 and 2

【0012】

【Problems to be Solved by the Invention】 Therefore, as for this invention, regarding to method which produces the dimethyl naphthalene by contacting naphthalene and with methanol, it designates that offers method which raises selectivity of 2,6-DMN in product as main object.

【0013】

【Means to Solve the Problems】 Inventor of this application continued and concerning Fe-silicate catalyst which is announced to the above-mentioned (3) as for result of advancing research, ratio of the iron atom which exists inside lattice of zeolite with ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy, verified that it is not full even in 80 % in iron atom of the entirety.

【0014】 As for inventor of this application, furthermore as for result of repeating experiment and research, ratio of iron atom which exists inside the lattice of zeolite 80 % or more of iron atom of entirety, Fe-silicate catalyst which is a more preferably 90 % or higher, fact that 2,6-selectivity which is superior is shown was discovered.

【0015】 Namely, this invention is something which offers manufacturing method of the below-mentioned dimethyl naphthalene,

1. Under existing of ZSM-5 metalosilicate catalyst, naphthalene and methanol regarding to method which produces dimethyl naphthalene by contacting, 80 % or higher of the metal atom where (1) metalosilicate catalyst, consists of Fe-silicate, B-silicate or the Sb-silicate, is included in (2) metalosilicate catalyst, manufacturing method of dimethyl naphthalene which designate that it is installed inside lattice of zeolite as feature.

【0016】 2. manufacturing method of dimethyl naphthalene where Si/ metal atomic ratio in metalosilicate catalyst, is a range of the 20 to 200, states in above-mentioned Claim 1.

【0017】 3. manufacturing method of dimethyl naphthalene where 90 % or higher of metal atom which is included in metalosilicate catalyst, is installed inside lattice of zeolite, states in the above-mentioned Claim 1.

【0018】 4. naphthalene, are naphthalene and/or mono methyl naphthalene, manufacturing method of dimethyl naphthalene which are stated in the above-mentioned Claim 1.

【0019】 5. reaction temperature is inside range of 200 to 450

にあり、反応圧力が常圧～30 kg/cm² Gの範囲内にある上記項1に記載のジメチルナフタレン類の製造方法。

【0020】6. 最小分子径0.6 nm以上を有する芳香族含窒素化合物を反応系内に添加する上記項1に記載のジメチルナフタレン類の製造方法。

【0021】7. 芳香族含窒素化合物/ナフタレン類モル比が、0.02～200の範囲内にある上記項6に記載のジメチルナフタレン類の製造方法。

【0022】本発明においては、ZSM-5系メタロシリケート触媒の存在下にナフタレンおよび/またはモノメチルナフタレンをメチル化することによりジメチルナフタレン類を製造するに際し、触媒としてFe-シリケートもしくはB-シリケートまたはB-シリケートの中から選ばれるメタロシリケート触媒であって、かつ触媒中の80%以上のメタル原子がゼオライト格子中に組み込まれた触媒を用いることによって、2,6-DMNの選択性向上という目的が達成される。

【0023】また、本願発明の触媒を用いる反応において、最小分子径0.6 nm以上の有する芳香族含窒素化合物を反応系内に添加することにより、さらに2,6-選択性の向上という効果がより一層改善されることが、明らかとなった。

【0024】以下、本発明の要点についてさらに詳細に説明する。

【0025】1. ZSM-5系メタロシリケート触媒

本発明で使用する触媒は、公知の方法で合成することができるし、入手可能であれば、市販品であっても良い。

【0026】本発明で用いる触媒は、ZSM-5型メタロシリケートの中でも、Fe、BもしくはSbにより同形置換したメタロシリケートであり、メタル原子がゼオライト格子内に80%以上、より好ましくは90%以上組み込まれている場合にのみ、優れた効果を発揮する。

【0027】本発明で使用するZSM-5型メタロシリケート触媒のSi/メタル原子比は、特に限定されるものではないが、20～200の範囲にあることが望ましい。メタロシリケート触媒中のSi/メタル原子比が200を上回る場合には、触媒表面の酸点の密度が低すぎるため、2,6-選択性が十分に改善されないことがある。一方、Si/メタル原子比が20未満である場合には、メタル量が多くなり過ぎて、メタル原子をゼオライト格子内に入れることが困難となり、ひいては目的とするメタロシリケートの合成が困難となる可能性がある。

°C, manufacturing method of dimethyl naphthalene where the reaction pressure is inside range of ambient pressure to 30 kg/cm²G, states in above-mentioned Claim 1

[0020] 6 manufacturing method of dimethyl naphthalene which add aromatic nitrogen-containing compound which possesses minimum molecular diameter 0.6 nm or greater inside reaction system, state in above-mentioned Claim 1

[0021] 7. manufacturing method of dimethyl naphthalene where aromatic nitrogen compound / naphthalene mole ratio, is inside range of the 0.02 to 200, state in above-mentioned Claim 6.

[0022] Regarding to this invention, dimethyl naphthalene are produced by methylated doing naphthalene and/or mono methyl naphthalene under existing of the ZSM-5 metallosilicate catalyst when, Fe-silicate or being a metallosilicate catalyst where are chosen B-silicate or Sb-silicate from midst as catalyst, object, selectivity improvement of 2,6-DMN by using catalyst where at same time metal atom of 80% or higher in the catalyst is installed in zeolite lattice, is achieved.

[0023] In addition, furthermore effect, improvement of 2,6-selectivity the further being improved, became clear by adding aromatic nitrogen-containing compound which minimum molecular diameter 0.6 nm or greater has at time of reacting which uses catalyst of invention of this application, inside the reaction system.

[0024] Furthermore you explain in detail below, concerning main point of the this invention.

[0025] 1. ZSM-5 metallosilicate catalyst

It can synthesize catalyst which is used with this invention, with the known method and, if it is obtainable, it is good being a commercial product.

[0026] Catalyst which is used with this invention, isomorphism is metallosilicate which is substituted even in ZSM-5 type metallosilicate with Fe and the B or Sb, metal atom inside zeolite lattice 80% or higher and more preferably 90% or higher, shows the effect which is superior only when it is installed.

[0027] As for Si/ metal atomic ratio of ZSM-5 type metallosilicate catalyst which is used with this invention, it is not something which especially is limited, but it is desirable to be range of 20 to 200. When Si/ metal atomic ratio in metallosilicate catalyst exceeds 200, because density of the acid site of catalyst surface is too low, there are times when 2,6-selectivity is not improved to satisfactory. On one hand, when Si/ metal atomic ratio is under 20, amount of metal becoming too many, there are times when synthesis of metallosilicate where it becomes difficult, makes consequently object to insert metal atom into zeolite lattice, becomes difficult.

【0028】メタロシリケートの交換カチオンは、特に限定するものではないが、H-型のものが望ましい。

【0029】本発明で使用する触媒をメタロシリケートとして直接合成することもできる。例えば、Fe-シリケートの場合には、EP108,271号明細書に記載の方法に準拠して、また、例えば、B-シリケートの場合には、米国特許第4,269,813号明細書に記載の方法に準拠して、合成することができる。より具体的には、例えば、攪拌機付ステンレススチール製オートクレーブに所定のSi/メタル原子比となるように、金属硝酸塩、珪酸ナトリウム、硫酸、水およびテンプレート剤として臭化テトラ-n-プロピルアンモニウムを加え、80～250℃程度の温度で水熱合成を行なうことにより、製造することができる。

【0030】本発明においては、触媒中のSi/メタル原子比は限定されないが、20～200の範囲内にあることがより好ましい。この比は、触媒合成時に仕込む珪酸塩/金属硝酸塩のモル比を制御することにより、任意に調整することができる。

【0031】また、Si/Al₂モル比が300以上のZSM-5触媒を出発原料として、これを修飾(Atom Planting)して、所望のメタロシリケートを調製することもできる。

【0032】Atom Planting用出発原料としてのZSM-5触媒としては、米国特許第3,702,886号明細書、英国特許第1,402,991号明細書などの記載に準拠した水熱合成法に基づいてZSM-5を一旦合成した後、さらに硝酸、塩酸などによりで酸処理して脱Alしたものを用いることができる。或いは、この様なZSM-5合成時にAl源(硫酸アルミニウムなど)を仕込まないで合成を行ない、得られるシリカライトを用いることもできる。

【0033】この出発原料をベースにして、一旦300～600℃で脱水した後、所定の金属源となる金属塩化物蒸気中で常温～500℃程度の温度範囲で処理することにより、金属がゼオライトの格子欠陥に導入(Atom Planting)され、所望のメタロシリケートが調製される。

【0034】得られるメタロシリケートのSi/メタル原子比は、処理温度および/または処理時間を調整することにより、制御できる。本願実施例におけるH-Sb-シリケートの合成は、この様な方法に準拠して行なった。

【0035】なお、Si/メタル原子比を制御したメタロシリケートの製造方法については、以下の文献を参照されたい。

【0036】-八嶋ら, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 7,

[0028] As for exchange cation of metasilicate, it is not something which especially is limited, but those of H-type are desirable

[0029] Direct synthesis it is possible also with catalyst which is used with the thus invention as metasilicate to do. In case of for example Fe-silicate, conforming to method which is stated in the EP 108,271 specification, in addition, in case of for example B-silicate, conforming to method which it states in U.S. Patent No. 4,269,813 specification, it can synthesize. more concretely, in order to become predetermined Si/ metal atomic ratio in for example stirrer equipped stainless steel autoclave, it can produce by doing hydrotreating with temperature of 80 to 250 °C extent including bromide tetra-n-propyl ammonium, as metal nitrate salt, sodium silicate, sulfuric acid, water and the template agent.

[0030] Regarding to this invention, Si/ metal atomic ratio in catalyst is not limited, but its more desirable to be inside range of 20 to 200. You can adjust this ratio, optionally by controlling mole ratio of the silicate / metal nitrate salt which is inserted at time of catalyst synthesis.

[0031] In addition, Si/ Al₂ mole ratio decoration (atom planting) doing thus with the ZSM-5 catalyst of 300 or greater as starting material, it is possible also to manufacture the desired metasilicate

[0032] Basis being in hydrothermal synthesis method which conforms to U.S. Patent No. 3,702,886 specification and British Patent No. 1,402,981 specification or other statement as ZSM-5 catalyst as starting material for atom planting, after synthesizing the ZSM-5 once, furthermore in nitric acid and hydrochloric acid etc acid treatment doing with depending, you can use those which Al removal it does. Or, addition without being this kind of ZSM-5 synthesis time, it synthesizes the Al source (Such as aluminum sulfate), it does also that it uses silicalite which is acquired.

[0033] metal introduction (atom planting) is done in lattice defect of zeolite with this starting material as base, after dehydration doing once with the 300 to 600 °C, by with metal chloride vapor which becomes specified metal source treating with the temperature range of ambient temperature to 500 °C extent, desired metasilicate is manufactured.

[0034] It can control Si/ metal atomic ratio of metasilicate which is acquired, by adjusting the treatment temperature and/or treatment time. It synthesized H-Sb-silicate in this application Working Example, conforming to this kind of method.

[0035] Furthermore, literature below was referred to concerning manufacturing method of the metasilicate which controls Si/ metal atomic ratio, to be.

[0036] - Yashima and others, Studies in Surface Science and Catal.

-金ら, 日本化学会誌, 51巻, 1051(1988)

-山澤ら, 日本化学会誌 54 巻, P.949 (1991)

本発明で使用するメタロシリケート触媒における重要な点は、メタル原子の80%以上が、ゼオライト結晶格子内に組み込まれていることにある。

【0037】メタロシリケート触媒中のメタル原子の80%以上がゼオライト結晶格子内に組み込まれているか否かは、メタロシリケート触媒のNaイオン交換量を測定することにより、確認できる。この方法は、組み込まれたメタル原子が、ブレンステッド酸点として作用することに基づき、Naイオン交換量から格子内に組み込まれた原子の数を算出するものである。

【0038】また、特に鉄原子の場合には、 ^{57}Fe メスbauerアースペクトル分析法により、 Fe -シリケート触媒のゼオライト格子内の鉄原子の割合を直接的に測定することもできる。メスbauer測定法においては、例えば、 ^{57}Co を線源として室温にて外部磁場をかけない簡単な方法で、スペクトルのカーブフィットにより得られるスペクトル強度の面積比から、格子内の鉄原子と格子外の鉄原子との比率を直接算出できる。

【0039】この様な ^{57}Fe メスbauerアースペクトル分析法については、M.A.Uddin et al., Microporous Material, Vol. 3, (1993) (印刷準備中) ならびにA. Meagher et al., Zeolites, Vol. 8, p. 3 (1988) などに詳細に記載されている。

【0040】2. アルキル化反応方法

上記の特定触媒の存在下にナフタレン類とメタノールとを接触させることにより、2, 6-DMNを製造させるに際しては、ナフタレン類としてナフタレンおよび/またはモノメチルナフタレンを用い、反応温度200~450℃程度、反応圧力常圧~30kg/cm²・G程度の条件下に、攪拌槽バッチ反応或いは触媒固定床流通反応を行なわせる。

【0041】反応温度が200℃未満では反応が十分に進行しないのに対し、450℃を超えると、コーキングが激しく起こり、反応が短時間内に停止する。

【0042】反応圧力が30kg/cm²・Gを上回る場合には、トリアルキル化物の生成量が増加するため、工業上不利となる。

【0043】反応は、常圧気相流通反応、オートクレーブによる加圧液相バッチ反応、加圧液相流通反応、流動層反

- gold and others and Journal of the Chemical Society of Japan (0369-4577, NKAKB8), Vol. 61, 1051(1988)

- Yamaguchi and others, Journal of the Chemical Society of Japan (0369-4577, NKAKB8) Vol. 64, P.949 (1991)

Important point in metallosilicate catalyst which is used with this invention the 80 % or higher of metal atom, are times when it is installed inside zeolite crystal lattice

[0037] You can verify whether or not where 80 % or higher of metal atom in metallosilicate catalyst is installed inside zeolite crystal lattice, by measuring Na ion exchange amount of metallosilicate catalyst. As for this method, metal atom which is installed, is something which calculates quantity of atom which from Na ion exchange amount is installed inside lattice on basis of operating as Bronsted acid point.

[0038] In addition, in case of especially iron atom, it is possible also to measure ratio of iron atom inside zeolite lattice of Fe-silicate catalyst directly due to ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy. With simple method which does not apply external magnetic field with room temperature regarding the Mossbauer measurement method, with for example ^{57}Co as radiation source, which is acquired by the curve fit of spectrum from surface area ratio of γ Torr strength, ratio of the iron atom inside lattice and iron atom outside lattice can be calculated directly.

[0039] Concerning this kind of ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy, it is stated in detail M.A.Uddin et al., Microporous Materials (0927-6513), Vol. 3, (1993) (During of printing preparation) and in A. Meagher et al., Zeolites, Vol. 8, p. 3 (1988) etc.

[0040] 2. alkylation reaction method

Under condition of reaction temperature 200 to 450 °C extent and reaction pressure ambient pressure to 30 kg/cm²G extent, with stirred tank batch reaction or the catalyst fixed bed flow reactor is made to do making use of naphthalene and/or mono methyl naphthalene at time of, as the naphthalene 2,6-DMN is produced naphthalene and methanol by contacting under existing of above-mentioned specific catalyst.

[0041] When it exceeds 450 °C reaction temperature under 200 °C vis-a-vis reaction not advancing to fully, coking happens extremely, reaction stops inside short time.

[0042] When reaction pressure exceeds 30 kg/cm²G, because produced amount of trialkylated ones increases, on industry it becomes disadvantageous.

[0043] Adopting pressurized liquid phase batch reaction, pressurized liquid phase flow reaction and fluidized bed reaction or other

底などの各種の工業用触媒反応技術を採用して行なうことができる。実施例においては、常圧気相流通反応による反応を示したが、本発明方法がこの方法に限定されるものではないことは、いうまでもない。

【0044】 3. 芳香族含窒素化合物によるZSM-5型触媒の処理

最小分子径0.6nm以上を有する芳香族含窒素化合物を反応系内に添加する場合には、2,6-選択性がより一層改善される。以下この方法について、詳細に説明する。

【0045】 この様な芳香族含窒素化合物としては、窒素原子が芳香環内に組み込まれた複素環に限定されるものではなく、通常の1級、2級或いは3級アミンでもよい。複素環系窒素化合物としては、2,4-ジメチルキノリン、2,5-ジメチルキノリン、2,6-ジ-tert-ブチルピリジン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジンなどが例示され、1級、2級および3級アミンとしては、2,6-ジイソプロピルアニリン、N-エチル-1-ナフチルアミン、N,N-ジメチル-1-ナフチルアミンなどが例示される。芳香族含窒素化合物としては、特に限定されるものではないが、2,4-ジメチルキノリン、2,5-ジメチルキノリンなどが好ましく、2,4-ジメチルキノリンがさらに好ましい。

【0046】 ナフタレン類の仕込量に対する芳香族含窒素化合物の添加量は、特に限定されるものではないが、含窒素化合物/ナフタレン類のモル比が0.02~200程度の範囲内となる量であることが望ましい。このモル比が0.02未満の場合は、2,6-選択性の向上などの本発明の効果の改善が顕著に現れない。一方、このモル比が200を上回る場合には、後の二工程において製品と添加物との分離のための操作が煩雑となり、プロセス全体の効率を低下させる。

【0047】 芳香族含窒素化合物の添加方法は、特に限定されない。流通反応方式の場合には、原料の注入と並行して、反応器に注入すればよい。バッチ反応方式の場合には、反応前の仕込時に添加してもよいし、反応中に添加してもよい。

【0048】

【発明の効果】 本発明によれば、ZSM-5系メタロシリケート触媒の存在下にナフタレン類とメタノールとを接触させることによりジメチルナフタレン類を製造するに際し、2,6-DMNの選択性が著しく高められる。

【0049】

【実施例】 以下に実施例、比較例および参考例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

various industrial catalytic reaction technology due to the ambient pressure gas phase flow reactor and autoclave, to do it is possible reaction. Regarding Working Example, reaction with ambient pressure gas phase flow reactor was shown, but without being something where this invention method is limited in this method the does not have necessity to say

[0044] 3. Treatment of ZSM-5 type catalyst with aromatic nitrogen-containing compound.

When aromatic nitrogen-containing compound which possesses minimum molecular diameter 0.6 nm or greater is added inside reaction system, the 2,6-selectivity is improved further. Concerning this method below, you explain in detail.

[0045] As this kind of aromatic nitrogen-containing compound, it is not something which is limited in the heterocycle where nitrogen atom is installed inside aromatic ring, it is good even with conventional primary and secondary or tertiary amine. As heterocycle nitrogen compound, 2,4-di methyl quinoline, 2,5-di methyl quinoline, 2,6-di -t-butyl pyridine and 2,6-di -t-butyl -4-methylpyridine etc are illustrated, 2,6-di isopropyl aniline, N-ethyl -1-naphthyl amine and N,N-di methyl-1-naphthyl amine etc are illustrated as primary, secondary and tertiary amine. As aromatic nitrogen-containing compound, is not something which especially is limited, but the 2,4-di methyl quinoline and 2,5-di methyl quinoline etc are desirable, 2,4-di methyl quinoline furthermore is desirable

[0046] As for addition quantity of aromatic nitrogen compound for addition quantity of naphthalene, it is not something which especially is limited, but it is desirable to be a quantity where mole ratio of nitrogen compound / naphthalene is inside range of 0.02 to 200 extent. When this mole ratio is less than 0.02, improvement of effect of improvement or other this invention of 2,6-selectivity does not appear remarkably. On one hand, when this mole ratio exceeds 200, operation for separating from product and additive becomes troublesome in the step after, efficiency of process entirely decreases.

[0047] Addition method of aromatic nitrogen-containing compound is not limited especially. In case of flow reaction system, in parallel with fill of starting material, if it fills to reactor, it is good. In case of batch reaction system, it is possible to add at time of addition before reacting and, it is possible to add while reacting.

[0048]

[Effects of the Invention] According to this invention, when under existing of ZSM-5 metallosilicate catalyst, the dimethyl naphthalene are produced by contacting naphthalene and with methanol, it can raise selectivity of 2,6-DMN considerably.

[0049]

[Working Example(s)] Working Example, Comparative Example and Reference Example are shown below, place where it makes

【0050】なお、以下の実施例および比較例で最終的に得られた生成物について、X線回折の測定を行ない、下記の文献を参照して、そのゼオライト構造が、ZSM-5構造であることを同定、確認した。

【0051】W.H.Meier ら、"Atlas of Zeolite Structure Types", Structure Commission of the International Zeolite Association (1978) また、各触媒の Si/メタル原子比は、フッ酸に溶解した後、原子吸光法により測定した。

【0052】各メタロシリケート触媒中のゼオライト結晶格子内に組み込まれたメタル原子の比率（格子内メタル原子比）の測定は、Naイオン交換量を測定する方法に基づいて行なった。

【0053】特にFe-シリケート触媒中の鉄原子の場合に限り、⁵⁷Feメスバウアースペクトル分析法により、ゼオライト格子内の鉄原子の割合を直接的に測定した。

【0054】実施例1

Fe-シリケート (Si/Fe原子比=37) の合成
内容積3リットルの攪拌機付きステンレス鋼製オートクレーブに、Si/Fe原子比が45となるように、硝酸鉄18g、珪酸ナトリウム390g、硫酸32g、水500gおよびテンプレート剤として臭化テトラ-n-プロピルアンモニウム55gを加えて全体を1リットルとした系において、水熱合成を行なった。反応温度は160℃であり、反応時間は20時間であった。

【0055】反応終了後、生成物を濾過し、イオン交換水にて洗浄し、110℃で1晩乾燥し、500℃で5時間焼成した。

【0056】次いで、得られたNa-フェリシリケートを1N NH₄NO₃ 溶液を使用してイオン交換に供し、洗浄濾過し、110℃で乾燥させた後、空气中500℃で10時間焼成し、H-フェリシリケートを得た。

【0057】実施例2

Fe-シリケート (Si/Fe原子比=170) の合成
仕込原料中のSi/Fe原子比が180となるように硝酸鉄4.5gを用いる以外は実施例1と同様にして、H-フェリシリケートを得た。

【0058】実施例3

B-シリケート (Si/B原子比=70) の合成
内容積3リットルの攪拌機付きステンレス鋼製オートクレーブにSi/B原子比が50となるように、ほう酸1.1g、珪酸ナトリウム390g、水500gおよびテ

feature of this invention is made further clear

[0050] Furthermore, it measured X-ray diffraction finally is acquired concerning the product which with Working Example and Comparative Example below, referred to below-mentioned literature, zeolite structure, identification, verified that it is a ZSM-5 structure.

[0051] After melting in fluoroacid, it measured W.H.Meier and others, "Atlas of Zeolite Structure Types", Structure Commission of the International Zeolite Association (1978) and Si/ metal atomic ratio of each catalyst, due to atomic absorption spectrometry

[0052] It measured ratio (metal atomic ratio inside lattice) of metal atom which is installed inside the zeolite crystal lattice in each metalosilicate catalyst, on basis of method which measures the Na ion exchange amount.

[0053] Especially ratio of iron atom inside zeolite lattice was measured directly only, due to ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy in case of iron atom in Fe-silicate catalyst.

[0054] Working Example 1

Synthesis of Fe-silicate (Si/Fe atomic ratio =37)
In order in stirrer-equipped stainless steel autoclave of internal volume 3 liter, for Si/Fe atomic ratio to become 45, the hydrotreating was done in system which designates entirety as the 1 liter including bromide tetra-n-propyl ammonium 55g, as iron nitrate 18g, sodium silicate 390g, sulfuric acid 32g, the water 500g and template agent. reaction temperature was 160 °C, reaction time was 20 hour.

[0055] After reaction termination, it filtered product, washed with deionized water, the overnight dried with 110 °C, 5 hours calcined with 500 °C.

[0056] Next, using 1N NH₄NO₃ solution, it offered Na-ferrisilicate which is acquired to ion exchange, you washed filtered, with 110 °C 10 hours calcined with 500 °C after drying, and in air acquired the H-ferrisilicate.

[0057] Working Example 2

Synthesis of Fe-silicate (Si/Fe atomic ratio =170)
In order for Si/Fe atomic ratio in addition starting material to become 180, other than using iron nitrate 4.5g, H-ferrisilicate was acquired with as similar to Working Example 1.

[0058] Working Example 3

Synthesis of B-silicate (Si/B atomic ratio =70)
In order for Si/B atomic ratio to become 50 in stirrer-equipped stainless steel autoclave of internal volume 3 liter, the hydrotreating was done in system which designates entirety as the 1 liter

ンプレート剤として臭化テトラ-*n*-プロピルアンモニウム55gを加え、全体を1リットルとした系において、水熱合成を行なった。反応温度は160℃であり、反応時間は20時間であった。

【0059】反応終了後、生成物を濾過し、イオン交換水にて洗浄し、110℃で1晩乾燥し、450℃で28時間焼成した。

【0060】次いで、得られたNa-ボロシリケートを1N NH_4NO_3 溶液を使用してイオン交換に供し、洗浄濾過し、110℃で乾燥させた後、空气中500℃で10時間焼成し、H-ボロシリケートを得た。

【0061】実施例4

Sb-シリケート (Si/Sb原子比=120) の合成
内容積3リットルの攪拌機付きステンレス鋼製オートクレープに珪酸ナトリウム370g、硫酸24g、水500gおよびテンプレート剤として臭化テトラ-*n*-プロピルアンモニウム42gを加え、全体を1リットルとした系において、水熱合成を行なった。反応温度は160℃であり、反応時間は20時間であった。

【0062】反応終了後、生成物を濾過し、イオン交換水にて洗浄し、110℃で1晩乾燥し、500℃で5時間焼成し、Na-シリカライトを得た。

【0063】次いで、得られたNa-シリカライトを1N NH_4NO_3 溶液を使用してイオン交換に供し、洗浄濾過し、110℃で乾燥させた後、空气中500℃で10時間焼成し、H-シリカライトを得た。

【0064】次いで、得られたH-シリカライト (Si/Al原子比=870) を触媒層に充填し、ヘリウム気流中650℃の処理温度で2時間乾燥し、次いで同温度で2時間塩化アンチモン蒸気を通過させた。

【0065】塩化アンチモン蒸気処理した触媒を洗浄濾過した後、得られたSb-シリケートを1N NH_4NO_3 溶液を使用してイオン交換に供し、洗浄濾過し、110℃で乾燥させた後、空气中500℃で10時間焼成し、H-Sb-シリケートを得た。

【0066】比較例1

H-ZSM-5 (Si/Al原子比=43) の合成
内容積3リットルの攪拌機付きステンレス鋼製オートクレープに、Si/Al原子比が100となるように、硫酸アルミニウム5.6g、珪酸ナトリウム370g、硫酸24g、水500gおよびテンプレート剤として臭化テトラ-*n*-プロピルアンモニウム55gを加えて全体を1リットルとした系において、水熱合成を行なった。反応温度は160℃であり、反応時間は20時間であった。反応終了後、生成物を濾過し、イオン交換水にて洗浄し、110℃で1晩乾燥し、500℃で5時間焼成した。

including bromide tetra-*n*-propyl ammonium 55g, as bone acid 11g, sodium silicate 390g, water 500g and template agent. reaction temperature was 160 °C, reaction time was 20 hour

[0059] After reaction termination, it filtered product, washed with deionized water, the overnight dried with 110 °C, 23 hours calcined with 450 °C.

[0060] Next, using 1N NH_4NO_3 solution, it offered Na-borosilicate which is acquired to ion exchange, you washed filtered, with 110 °C 10 hours calcined with 500 °C after drying, and in air acquired the H-borosilicate.

[0061] Working Example 4

Synthesis of Sb-silicate (Si/Sb atomic ratio =120)
To stirrer-equipped stainless steel autoclave of internal volume 3 liter hydrotreating was done in system which designates entirety as 1 liter including bromide tetra-*n*-propyl ammonium 42g, as sodium silicate 370g, the sulfuric acid 24g, water 500g and template agent. reaction temperature was 160 °C, reaction time was 20 hour.

[0062] After reaction termination, it filtered product, washed with deionized water, the overnight dried with 110 °C, 5 hours calcined with 500 °C, acquired Na-silicalite.

[0063] Next, using 1N NH_4NO_3 solution, it offered Na-silicalite which is acquired to ion exchange, you washed filtered, with 110 °C 10 hours calcined with 500 °C after drying, and in air acquired the H-silicalite.

[0064] Next, H-silicalite (Si/Al atomic ratio =870) which is acquired it was filled in the catalyst layer, 2 hours dried with treatment temperature of 650 °C in helium stream, passed 2 hours antimony chloride steam next with same temperature.

[0065] After washing filtering catalyst which antimony chloride steam treatment is done, using 1N NH_4NO_3 solution, it offered Sb-silicate which is acquired to ion exchange, you washed filtered, with 110 °C 10 hours calcined with 500 °C after drying, and in air acquired H-Sb-silicate.

[0066] Comparative Example 1

Synthesis of H-ZSM-5 (Si/Al atomic ratio =43)
In order in stirrer-equipped stainless steel autoclave of internal volume 3 liter, for Si/Al atomic ratio to become 100, as aluminum sulfate 5.6g, sodium silicate 370g, sulfuric acid 24g, water 500g and template agent the hydrotreating was done in system which designates entirety as 1 liter including bromide tetra-*n*-propyl ammonium 55g. reaction temperature was 160 °C, reaction time was 20 hour. After reaction termination, it filtered product, washed with deionized water, the overnight dried with 110 °C, 5 hours calcined with 500 °C.

【0067】次いで、得られたNa-ZSM-5を1N NH_4NO_3 溶液を使用してイオン交換に供し、洗浄通過し、110°Cで乾燥させた後、空气中500°Cで10時間焼成し、H-ZSM-5を得た。

【0068】比較例2

Fe-シリケート (Si/Fe原子比=41; 格子内Fe原子比=76%)の合成
内容積3リットルの攪拌機付きステンレススチール製オートクレーブに、Si/Fe原子比が50となるように、硝酸鉄20g、珪酸ナトリウム390g、硫酸32g、水500gおよびテンプレート剤として臭化テトラ-n-プロピルアンモニウム55gを加えて全体を1リットルとした系において、水熱合成を行なった。反応温度は160°Cであり、反応時間は20時間であった。

【0069】反応終了後、生成物を濾過し、イオン交換水にて洗浄し、110°Cで1晩乾燥し、500°Cで5時間焼成した。

【0070】次いで、得られたNa-フェリシリケートを1N NH_4NO_3 溶液を使用してイオン交換に供し、洗浄通過し、110°Cで乾燥させた後、空气中500°Cで10時間焼成し、H-フェリシリケートを得た。

【0071】このFe-シリケート触媒のゼオライト格子内の鉄原子の割合を⁵⁷メスバウアースペクトル分析法により直接的に測定したところ、76%にとどまることが判明した。これは、触媒の焼成に使用した焼成炉の温度制御が一時的に不可能となり、昇温速度が異常に高くなったためと推測される。

【0072】実施例5

常圧固定床流通式反応装置を用いて、以下に示す手順でアルキル化反応を行なった。

【0073】石英製の反応管（内径15mm×長さ1000mm）内に実施例1で調製したFe-シリケート触媒（Si/Fe原子比=37）0.5gを充填し、前処理としてHe気流中550°Cまで昇温して同温度で1時間処理した。前処理終了後、Heガスを66ml/分の割合で流通させながら、2-メチルナフタレン/メタノール混合物（混合モル比1/2.2）を流速0.05ml/分で反応管に供給した。

【0074】反応生成物を冷却管でトラップし、反応開始後約30分後にサンプリングを行なった。反応生成物の分析は、キャピラリーガスクロマトグラフィーにより行なった。

【0075】実施例5～8の反応結果を表1に示し、比較例3～4の反応結果を表2に示す。なお、表1および表2

【0067】 Next, using 1N NH_4NO_3 solution, it offered Na-ZSM-5 which is acquired to ion exchange, you washed filtered, with 110°C 10 hours calcined with 500°C after drying, and in air acquired the H-ZSM-5.

【0068】 Comparative Example 2

Synthesis of Fe-silicate (Si/Fe atomic ratio =41, Fe atomic ratio =76% inside lattice)

In order in stirrer-equipped stainless steel autoclave of internal volume 3 liter, for Si/Fe atomic ratio to become 50, as iron nitrate 20g, sodium silicate 390g, sulfuric acid 32g, water 500g and template agent the hydrotreating was done in system which designates entirety as 1 liter including bromide tetra-n-propyl ammonium 55g. reaction temperature was 160°C, reaction time was 20 hour.

【0069】 After reaction termination, it filtered product, washed with deionized water, the overnight dried with 110°C, 5 hours calcined with 500°C.

【0070】 Next, using 1N NH_4NO_3 solution, it offered Na-ferrisilicate which is acquired to ion exchange, you washed filtered, with 110°C 10 hours calcined with 500°C after drying, and in air acquired the H-ferrisilicate.

【0071】 When ratio of iron atom inside zeolite lattice of this Fe-silicate catalyst was measured directly due to ⁵⁷ Mossbauer spectroscopy, being restricted to 76% was ascertained. As for this, temperature control of calcination furnace which is used for calcining the catalyst becomes impossible in transient, for sake of heating rate has become high in fault is presumed.

【0072】 Working Example 5

Making use of ambient pressure fixed bed, flow-through type reaction equipment, alkylation reaction was done with protocol which is shown below.

【0073】 Fe-silicate catalyst (Si/Fe atomic ratio =37) 0.5g which inside reaction tube (internal diameter 15 mm X length 1000 mm) of quartz is manufactured with the Working Example 1 it was filled, heating to 550°C in He stream as pretreatment, the 1 hour it treated with same temperature. After pretreatment ending, while He gas circulating at a ratio of the 66 ml per minute, it supplied 2-methyl naphthalene / methanol mixture (mixed mole ratio 1/2.2) to reaction tube with flow rate 0.05 ml per minute.

【0074】 Reaction product trap was done with cooling tube, after starting the reaction sampling was done after approximately 30 min. You analyzed reaction product, with capillary gas chromatography.

【0075】 Reaction result of Working Example 5 to 8 is shown in Table 1, reaction result of Comparative Example 3 to 4 is shown in

において、「Fe」、「B」および「Sb」とあるのは、それぞれ「Fe-シリケート」、「B-シリケート」および「Sb-シリケート」を意味する。

【0076】実施例6

実施例2で調製したFe-シリケート触媒 (Si/Fe原子比=170) を使用する以外は実施例5と同様にしてアルキル化反応を行なった。

【0077】実施例7

実施例3で調製したB-シリケート触媒 (Si/B原子比=70) を使用する以外は実施例5と同様にしてアルキル化反応を行なった。

【0078】実施例8

実施例4で調製したSb-シリケート触媒 (Si/Sb原子比=120) を使用する以外は実施例5と同様にしてアルキル化反応を行なった。

【0079】比較例3

比較例1で調製したH-ZSM-5触媒 (Si/Al原子比=43) を使用する以外は実施例5と同様にしてアルキル化反応を行なった。

【0080】比較例4

比較例2で調製したFe-シリケート触媒 (Si/Fe原子比=41; 格子内Fe原子比=76%) を使用する以外は実施例5と同様にしてアルキル化反応を行なった。

【0081】

Table 2. Furthermore, "Fe", "B" and "Sb" with certain, means each one "Fe-silicate", "B-silicate" and the "Sb-silicate" in Table 1 and Table 2

[0076] Working Example 6

Other than using Fe-silicate catalyst (Si/Fe atomic ratio =170) which is manufactured with Working Example 2 thealkylation reaction was done with as similar to Working Example 5.

[0077] Working Example 7

Other than using B-silicate catalyst (Si/B atomic ratio =70) which is manufactured with Working Example 3 thealkylation reaction was done with as similar to Working Example 5.

[0078] Working Example 8

Other than using Sb-silicate catalyst (Si/Sb atomic ratio =120) which is manufactured with Working Example 4 thealkylation reaction was done with as similar to Working Example 5.

[0079] Comparative Example 3

Other than using H-ZSM-5 catalyst (Si/Al atomic ratio =43) which is manufactured with Comparative Example 1 thealkylation reaction was done with as similar to Working Example 5.

[0080] Comparative Example 4

Other than using Fe-silicate catalyst (Si/Fe atomic ratio =41; Fe atomic ratio =76% inside lattice) which is manufactured with Comparative Example 2 thealkylation reaction was done with as similar to Working Example 5.

[0081]

〔表 1〕

[Table 1]

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
触媒の製造法	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
触媒の種類	Fe	Fe	B	Sb
Si/メタル	3.7	1.70	7.0	1.20
原子比				
格子内メタル	9.9	9.9	9.6	9.2
原子比 (%)				
2-MN転化率	13.4	12.8	4.5	4.4
(%)				
1-MN収率	1.1	1.2	0.5	0.1
(%)				
DMN 収率	11.0	10.5	3.7	3.9
(%)				
2.6-選択性	49.2	48.3	47.5	51.4
(%)				
2.7-選択性	28.4	29.1	31.0	36.6
(%)				

[0082]

[0082]

〔表2〕

	比較例 3	比較例 4
触媒の製造法	比較例 1	比較例 2
触媒の種類	HZSM-5 (Al)	Fe
Si / メタル	43	41
原子比		
格子内メタル	98	76
原子比 (%)		
2-MN 転化率 (%)	25.1	12.6
1-MN 収率 (%)	13.9	2.4
DMN 収率 (%)	9.9	9.3
2,6-選択性 (%)	26.2	43.6
2,7-選択性 (%)	21.6	27.7

【0083】 (注) 反応成績の計算方法

2-MN 転化率 = 100 - (生成物中の2-MN回収率 : mol%)

1-MN 収率 = (生成物中の1-MN収率 : mol%)

DMN 収率 = (生成物中の10種類のDMN 収率の和 : mol%)

2,6-選択性 = (生成物中の2,6-DMN 収率 : mol%) × 100 / (DMN 収率 : mol%)

2,7-選択性 = (生成物中の2,7-DMN 収率 : mol%) × 100 / (DMN 収率 : mol%)

実施例 9

反応中に窒素化合物として2,4-ジメチルキノリン(以下単に2,4-DMQという)を添加することにより、触媒への芳香族含窒素化合物の付与を行なった。

[Table 2]

[0083] (Note) Calculation method of reaction result

2-MN conversion ratio = 100 - (2-MN recovery ratio in product : mol %)

1-MN yield = (1-MN yield in product : mol %)

DMN yield = (Sum total of DMN yield of 10 types in product : mol %)

2,6-selectivity = (2,6-DMN yield in product : mol %) X 100 / (DMN yield : mol %)

2,7-selectivity = (2,7-DMN yield in product : mol %) X 100 / (DMN yield : mol %)

Working Example 9

While reacting it granted aromatic nitrogen-containing compound to catalyst by adding 2,4-di methyl quinoline (Below simply 2,4-DMQ you call) as nitrogen compound.

【0084】石英製の反応管に実施例1で調製したF e-シリケート触媒 (S i / F e 原子比 = 37) 0.5 g を充填して、実施例5と同様にしてH eによる前処理を行なった後、H eガスを流速66 ml / 分の割合で流通させながら、2-メチルナフタレン/メタノール混合物 (混合モル比 1 / 2.2) を流速0.05 ml / 分で、また2,4-D MQ を流速74 マイクロリットル / 分で反応管に供給した。反応生成物の分析は、実施例5と同様に行なった。

【0085】実施例9~11および比較例5の反応結果を表3に示す。

【0086】実施例10

実施例3で調製したB-シリケート触媒 (S i / B 原子比 = 70) を使用する以外は実施例9と同様にしてアルキル化反応を行なった。

【0087】実施例11

実施例4で調製したSb-シリケート触媒 (S i / S b 原子比 = 120) を使用する以外は実施例9と同様にしてアルキル化反応を行なった。

【0088】比較例5

比較例1で調製したH-ZSM-5触媒 (S i / A l 原子比 = 43) を使用する以外は実施例9と同様にしてアルキル化反応を行なった。

【0089】

[0084] Fe-silicate catalyst (Si/ Fe atomic ratio =37) 0.5g which in reaction tube of quartz is manufactured with the Working Example 1 being filled, after doing pretreatment due to He to similar to Working Example 5, while He gas circulating at ratio of flow rate 66 ml per minute, the 2-methyl naphthalene / methanol mixture (mixed mole ratio 1/2.2) with flow rate 0.05 ml per minute, in addition it supplied 2,4 -DMQ to reaction tube with flow rate 74 microliter per minute. You analyzed reaction product, in same way as Working Example 5

[0085] Reaction result of Working Example 9 to 11 and Comparative Example 5 is shown in Table 3

[0086] Working Example 10

Other than using B-silicate catalyst (Si/B atomic ratio =70) which is manufactured with Working Example 3 the alkylation reaction was done with as similar to Working Example 9.

[0087] Working Example 11

Other than using Sb-silicate catalyst (Si/ Sb atomic ratio =120) which is manufactured with Working Example 4 the alkylation reaction was done with as similar to Working Example 9.

[0088] Comparative Example 5

Other than using H-ZSM-5 catalyst (Si/ Al atomic ratio =43) which is manufactured with Comparative Example 1 the alkylation reaction was done with as similar to Working Example 9.

[0089]

【表3】

[Table 3]

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 5
触媒の製造法	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
触媒の種類	Fe	B	Sb	H-ZSM-5 (A1)
Si/メタル	37	70	120	43
原子比				
格子内メタル	99	96	92	96
原子比 (%)				
2-MN転化率	10.5	3.4	3.8	9.4
(%)				
1-MN収率	0.0	0.0	0.0	0.0
(%)				
DMN 収率	9.5	3.1	3.6	8.6
(%)				
2,6-選択性	56.0	55.5	52.5	46.0
(%)				
2,7-選択性	31.4	35.5	37.7	37.7
(%)				

【0090】触媒の作用についての考察

表1と表2に示す結果から、本発明による触媒の有効性が明らかである。

【0091】まず、表1に示す実施例5～8の2,6-選択性は、いずれも47%以上に達しているのに対し、1-MN収率は、いずれも1.1%以下に抑えられている。一方、比較例3および4の2,6-選択性は、せいぜい43.6%止まりである。また、1-MN収率は、比較例4においても、2.4%にも達している。

【0092】1-MN収率の低減も、工業プロセスでのモノ体のリサイクル留分のアルキル化に有利であり、プロセス全体の2,6-選択性を高めるために、非常に有効である。

【0093】本発明が、2,6-選択性の向上および1-MN収率の低減という顕著な効果を奏する理由は、未だ十分に解明されていないが、以下の様な触媒の作用によるものと推察される。即ち、ZSM-5型触媒に比して、本

[0090] Concerning action of catalyst consideration

From result which is shown in Table 1 and Table 2, effectiveness of catalyst due to this invention is clear.

[0091] First, as for 2,6-selectivity of Working Example 5 to 8 which is shown in Table 1, as for 1-MN yield, in each case is held down to 1.1% or lower in each case and vis-a-vis having reached to 47% or more. On one hand, 2,6-selectivity of Comparative Example 3 and 4 is, at very most 43.6% stopping. In addition, 1-MN yield regarding Comparative Example 4, has reached to also the 2.4%.

[0092] Also decrease of 1-MN yield, is profitable in alkylation of recycle distillation fraction of the monomer with industry process, in order to raise 2,6-selectivity of process entirety, is very effective.

[0093] This invention, as for reason which possesses remarkable effect, improvement of 2,6-selectivity and decrease of 1-MN yield, is not elucidated yet in fully, but like below those due to action of catalyst it is guessed. Namely, comparing to ZSM-5 type catalyst,

発明で使用するZSM-5型メタロシリケート触媒の2,6-選択性が向上するのは、メタル種の変更によるブレンステッド酸の酸性度の低減による作用と、触媒の細孔径の微妙な変化による作用が合わさったものと推察される。

[0094] また、メタロシリケート触媒において、ゼオライトの格子内にメタル原子が組み込まれている比率が80%以下となった場合には、格子外に出たメタル原子が酸化物となってゼオライトの細孔内にも現れ、細孔内での2,6-選択的アルキル化反応を阻害する作用を及ぼすものと推察される。

[0095] 窒素化合物の作用についての考察
表3に示す実施例9~11と比較例5の結果とを比べてみると、本発明において使用する芳香族含窒素化合物の有効性が明らかである。

[0096] 本発明における芳香族含窒素化合物の添加により、表3の実施例9~11に示すように、ZSM-5型メタロシリケート触媒における2,6-選択性は、52.6~56.0%にも達している。これに対し、H-ZSM-5触媒を使用する比較例5では、芳香族含窒素化合物を添加したとしても、2,6-選択性は、46.0%に過ぎない。

[0097] また、表3の芳香族含窒素化合物を添加する実施例9~11では、表1の芳香族含窒素化合物を添加しない実施例5~8に比しても、2,6-選択性が大幅に改善されており、この点からも、芳香族含窒素化合物の添加による顕著な効果の改善が明らかである。

[0098] また、表1と表3との比較から明らかな様に、芳香族含窒素化合物の添加により、ジ体収率は、僅かに低下しているものの、2,6-選択性を有意に向上させているので、結果的に2,6-体収率を向上させている。したがって、この点での工業的価値は、高い。

[0099] 芳香族含窒素化合物の使用による2,6-選択性の向上は、以下の様な作用によるものと推察される。

[0100] 即ち、本発明で使用する芳香族含窒素化合物は、ゼオライト触媒の細孔径よりもその分子径が大きいために、触媒の外表面にのみ吸着する。その結果、芳香族含窒素化合物の添加により、触媒外表面での異性化やアルキル化などの副反応が抑制され、かつ細孔内の酸点に影響を及ぼすような作用を示さないため、上記の様な効果が奏されるものと推察される。

[0101] 参考例1~2

as for 2,6-selectivity of the ZSM-5 type metallosilicate catalyst which you use with this invention improving, action with decrease of acidity of Bronsted acid due to modification of metal kind, action with fine change of pore diameter of catalyst, were brought together, it is thought.

[0094] In addition, when ratio where metal atom is installed inside the lattice of zeolite in metallosilicate catalyst, becomes 80 % or lower, metal atom which goes outside lattice becoming oxide, it appears even inside the capillary of zeolite, those which cause action which obstructs the 2,6-selective alkylation reaction inside capillary it is guessed.

[0095] Concerning action of nitrogen compound consideration
When it tries comparing with Working Example 9 to 11 and result of Comparative Example 5 which are shown in Table 3, regarding to this invention, effectiveness of the aromatic nitrogen-containing compound which you use is clear.

[0096] As shown in Working Example 9 to 11 of Table 3 with addition of aromatic nitrogen-containing compound in the this invention, 2,6-selectivity in ZSM-5 type metallosilicate catalyst has reached to also the 52.6 to 56.0 %. Vis-a-vis this, with Comparative Example 5 which uses H-ZSM-5 catalyst, assuming, that the aromatic nitrogen-containing compound was added, as for 2,6-selectivity, it is no more than a 46.0 %.

[0097] In addition, with Working Example 9 to 11 which adds aromatic nitrogen-containing compound of Table 3, comparing to Working Example 5 to 8 which does not add aromatic nitrogen-containing compound of Table 1, the 2,6-selectivity is improved greatly, improvement of remarkable effect with the addition of aromatic nitrogen-containing compound is clear even from this point.

[0098] In addition, in order to be clear from comparison with Table 1 and the Table 3, because dimer yield, decreasing barely, although it enters, 2,6-selectivity has improved significantly with addition of the aromatic nitrogen-containing compound, 2,6-isomer yield it has improved in resulting. Therefore, industrial value in this point is high.

[0099] As for improvement of 2,6-selectivity with use of aromatic nitrogen-containing compound, like below those due to action it is guessed.

[0100] Namely, aromatic nitrogen-containing compound which is used with this invention, because molecular diameter is large in comparison with pore diameter of zeolite catalyst, adsorbs into only the outer surface of catalyst. As a result, isomerization and alkylation or other side reaction with catalyst outer surface are controlled by the addition of aromatic nitrogen-containing compound, because kind of action which at the same time exerts influence on acid site inside pore is not shown, the above-mentioned way thing and guess which possess effect are thought.

[0101] Reference Example 1 to 2

上記実施例5および比較例4での反応から得られた反応生成物をそれぞれ常圧蒸留し、ジメチルナフタレン留分を得た後、圧力晶析装置を用いて、以下に示す3段の晶析処理を行ない、得られた2,6-ジメチルナフタレン結晶の収量とその純度を調べた。

【0102】その結果、本発明による2,6-選択性の高いジメチルナフタレン留分を得た場合には、以下に示すように、純度の高い2,6-ジメチルナフタレン結晶が従来法よりはるかに高い単離収率で得られることが明らかとなった。

【0103】即ち、実施例5で得られた反応生成物を常圧蒸留し、ジメチルナフタレン留分20gを圧力晶析装置の恒温槽(80℃に保持)に入れ、1000kg/cm²Gの圧力を加えた後、200kg/cm²Gとなるまでゆっくりと降圧しつつ、恒温槽内の液を抜き取り、槽内に黄白色結晶を得た。

【0104】得られた黄白色結晶を80℃に保持した恒温槽に入れた状態で、再度1000kg/cm²Gの圧力を加えた後、200kg/cm²Gとなるまでゆっくりと降圧しつつ、槽内の液を抜き取り、槽内に薄黄白色結晶を得た。

【0105】さらに、得られた槽内の薄黄白色結晶を再度80℃に保持した恒温槽に入れた状態で、再度1000kg/cm²Gの圧力を加えた後、200kg/cm²Gとなるまでゆっくりと降圧しつつ、槽内の液を抜き取り、槽内に薄黄白色結晶を得た。

【0106】最後に槽内に残留した純白色の2,6-ジメチルナフタレン結晶を取り出して秤量し、ガスクロマトグラフィーにより分析し、その純度を確認した。その結果を参考例1として表4に示す。

【0107】また、比較のために、比較例4で得られた反応生成物を上記と同様にして処理した場合の結果を参考例2として表4に併せて示す。表4において、2,6-DMNの結晶収量、結晶純度および単離収率は、いずれも上記3段階の圧力晶析後の値を示す。

【0108】

Reaction product which is acquired from above-mentioned Working Example 5 and reaction with Comparative Example 4 was done atmospheric distillation respectively, after acquiring dimethyl naphthalene distillation fraction, crystal precipitation of 3-stage which is shown below making use of pressure crystallizer, was done, yield and purity of 2,6-di methyl naphthalene crystal which is acquired were inspected

[0102] As a result, when dimethyl naphthalene distillation fraction where 2,6-selectivity due to this invention is highly acquired, as shown below, it became clear to be acquired with the isolated yield where 2,6-di methyl naphthalene crystal where purity is high is much higher than the prior art method.

[0103] Namely, until atmospheric distillation it does reaction product which is acquired with the Working Example 5, inserts dimethyl naphthalene distillation fraction 20g in constant temperature tank (in 80 °C retention) of pressure crystallizer, after adding the pressure of 1000 kg/cm²G, it becomes 200 kg/cm²G while pressure drop making slow, it pulled out liquid inside constant temperature tank, acquired yellowish white crystal in the inside tank.

[0104] Until with state which was inserted in constant temperature tank which keeps the yellowish white crystal which it acquires in 80 °C, after for second time adding the pressure of 1000 kg/cm²G, it becomes 200 kg/cm²G while voltage drop making slow, it pulled out liquid of inside tank, acquired the thin yellowish white crystal in inside tank.

[0105] Furthermore, until with state which was inserted in the constant temperature tank which keeps thin yellowish white crystal of inside tank where it acquires for second time in 80 °C, after for second time adding pressure of 1000 kg/cm²G, it becomes 200 kg/cm²G, while voltage drop making slow, it pulled out liquid of inside tank, acquired the thin yellowish white crystal in inside tank.

[0106] Removing 2,6-di methyl naphthalene crystal of pure white color which remains lastly in the inside tank, measured weight it did, it analyzed with gas chromatography, verified purity. It shows in Table 4 with result as Reference Example 1.

[0107] In addition, for comparing, adjusting to Table 4 reaction product which is acquired with Comparative Example 4 with result when it treated in sameway as description above as Reference Example 2, it shows. In Table 4, crystal yield of 2,6-DMN, crystal purity and isolated yield in each case show value after pressure crystallization of above-mentioned 3 stages.

[0108]

[表4]

	参考例 1	参考例 2
反応生成物源	実施例 5	比較例 4
反応生成物の	49.2	43.6
2,6-選択性 (%)		
蒸留 DMN 仕込み	20.0	20.0
量 (g)		
蒸留 DMN 留分の	49.8	44.1
2,6-DMN 分率 (%)		
2,6-DMN 結晶収量	1.72	0.90
(g)		
2,6-DMN 結晶純度	96.4	95.7
(%)		
2,6-DMN 成分の単離	16.6	9.8
収率 (%)		

【0109】2,6-DMN 単離収率(%) = (蒸留DMN 仕込量)
× (蒸留DMN 留分の2,6-DMN 分率) × 100 ÷ [(2,6-DMN
結晶収量) × (2,6-DMN 結晶純度)]

表4に示すように、蒸留と圧力晶析法を併用して反応生成物から2,6-DMNを単離し、精製する場合に、本発明方法による反応生成物の2,6-選択性の向上によって、2,6-DMNの単離収率が著しく高められることが明らかである。

【0110】以上のことから、本発明は、ナフタレン類とメタノールとからジメチルナフタレン類を製造するプロセスにおいて、2,6-ジメチルナフタレンの総合的な単離収率を向上させ、工業的に有意義な方法を提供することが明らかである。

[Table 4]

[0109] 2,6-DMN isolated yield (%) = (distilled DMN addition quantity) X (2,6-DMN content of distilled DMN distillation fraction) X 100 ÷ {(2,6-DMN crystal yield) X (2,6-DMN crystal purity)}

As shown in Table 4, jointly using distillation and pressure crystal precipitation method, when isolates 2,6-DMN from reaction product, refines, it is clear for isolated yield of 2,6-DMN to be considerably raised by improvement of 2,6-selectivity of reaction product due to this invention method.

[0110] From above, as for this invention, overall isolated yield of 2,6-dimethyl naphthalene improving the naphthalene and in process which produces dimethyl naphthalene from methanol, it is clear to offer significant method to industrially.